

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-249716  
(43)Date of publication of application : 09.09.2004

---

(51)Int.Cl. B41M 5/00  
B41J 2/01

---

(21)Application number : 2003-417235 (71)Applicant : CANON FINETECH INC  
(22)Date of filing : 15.12.2003 (72)Inventor : KONO KENICHI

---

(30)Priority

Priority number : 2003019179 Priority date : 28.01.2003 Priority country : JP  
2003021052 29.01.2003  
2003022504 30.01.2003 JP  
JP

---

**(54) IMAGE RECORDING METHOD**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an image recording method which can improve ink absorption and ink fixation, i.e. drawbacks involved in image formation with a water dispersion type ink containing a water-insoluble colorant.

**SOLUTION:** In this image recording method, ink is deposited on a recording medium including at least one ink receiving layer on a support to form an image. Ink for inkjet recording includes a polymeric dispersant comprising a block copolymer containing at least one hydrophobic block and at least one hydrophilic block, a water-insoluble colorant, a water-soluble organic solvent, and water. The ink receiving layer contains inorganic fine particles and a water-soluble resin and/or a water-dispersible resin. Further, the pH value of the surface of the ink receiving layer is regulated to a range of 3.0 to 6.5.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-249716

(P2004-249716A)

(43) 公開日 平成16年9月9日(2004.9.9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

B 41 M 5/00  
B 41 J 2/01

F I

B 41 M 5/00 A 2 C 056  
B 41 M 5/00 B 2 H 086  
B 41 M 5/00 E  
B 41 J 3/04 1 O 1 Y

テーマコード(参考)

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2003-417235 (P2003-417235)  
(22) 出願日 平成15年12月15日 (2003.12.15)  
(31) 優先権主張番号 特願2003-19179 (P2003-19179)  
(32) 優先日 平成15年1月28日 (2003.1.28)  
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
(31) 優先権主張番号 特願2003-21052 (P2003-21052)  
(32) 優先日 平成15年1月29日 (2003.1.29)  
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
(31) 優先権主張番号 特願2003-22504 (P2003-22504)  
(32) 優先日 平成15年1月30日 (2003.1.30)  
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000208743  
キヤノンファインテック株式会社  
茨城県水海道市坂手町5540-11  
(74) 代理人 100077698  
弁理士 吉田 勝広  
(74) 代理人 100098707  
弁理士 近藤 利英子  
(72) 発明者 河野 健一  
茨城県水海道市坂手町5540-11 キ  
ヤノンファインテック株式会社内  
F ターム(参考) 2C056 EA13 FC02 FC06  
2H086 BA02 BA15 BA31 BA33 BA34  
BA37 BA41 BA45 BA53 BA55  
BA56 BA59 BA60

(54) 【発明の名称】 画像記録方法

(57) 【要約】

【課題】 水不溶性色材を含む水分散型インクで画像を形成する際の欠点となっていたインク吸収性、およびインク定着性を向上させた画像記録方法の提供。

【解決手段】 支持体上に少なくとも1層のインク受容層を設けた被記録媒体にインクを付着させて画像を形成する画像記録方法において、上記インクが、少なくとも1個の疎水性ブロックと少なくとも1個の親水性ブロックとを少なくとも含むブロック共重合体からなる高分子分散剤、水不溶性色材、水溶性有機溶剤および水から構成されるインクジェット記録用インクであり、かつ上記インク受容層が、無機微粒子および水溶性樹脂および/または水分散性樹脂を含み、さらに上記インク受容層の表面pHが3.0~6.5の範囲に制御されていることを特徴とする画像記録方法。

10

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項1】**

支持体上に少なくとも1層のインク受容層を設けた被記録媒体にインクを付着させて画像を形成する画像記録方法において、上記インクが、少なくとも1個の疎水性ブロックと少なくとも1個の親水性ブロックとを少なくとも含むブロック共重合体からなる高分子分散剤、水不溶性色材、水溶性有機溶剤および水から構成されるインクジェット記録用インクであり、かつ上記インク受容層が、無機微粒子および水溶性樹脂および／または水分散性樹脂を含み、さらに上記インク受容層の表面pHが3.0～6.5の範囲に制御されていることを特徴とする画像記録方法。

**【請求項2】**

10

前記インク受容層が、さらにカチオン性有機微粒子および／またはカチオン性ポリマーを含む請求項1に記載の画像記録方法。

**【請求項3】**

前記インク受容層におけるカチオン性有機微粒子の含有量が、インク受容層の乾燥質量に対して0.1～25質量%である請求項2に記載の画像記録方法。

**【請求項4】**

前記カチオン性有機微粒子の重量平均分子量が、100,000～1,000,000である請求項2に記載の画像記録方法。

**【請求項5】**

20

前記カチオン性有機微粒子が、ガラス転移温度が60～110℃のものである請求項2に記載の画像記録方法。

**【請求項6】**

前記カチオン性ポリマーの重量平均分子量が、5,000～200,000である請求項2に記載の画像記録方法。

**【請求項7】**

前記カチオン性ポリマーの使用量が、前記無機微粒子に対して0.05～5質量%である請求項2に記載の画像記録方法。

**【請求項8】**

前記無機微粒子が、平均粒子径が100～300nmのシリカ、アルミナ、ベーマイト構造または擬ベーマイト構造のアルミナ水和物の少なくとも1種からなる請求項1に記載の画像記録方法。

30

**【請求項9】**

前記インク受容層が、さらに水溶性多価金属塩を含む請求項1に記載の画像記録方法。

**【請求項10】**

前記水溶性多価金属塩の使用量が、前記無機微粒子に対して0.1～10質量%の割合である請求項9に記載の画像記録方法。

**【請求項11】**

前記水不溶性色材が、顔料、油溶性染料、建染染料および分散染料からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の画像記録方法。

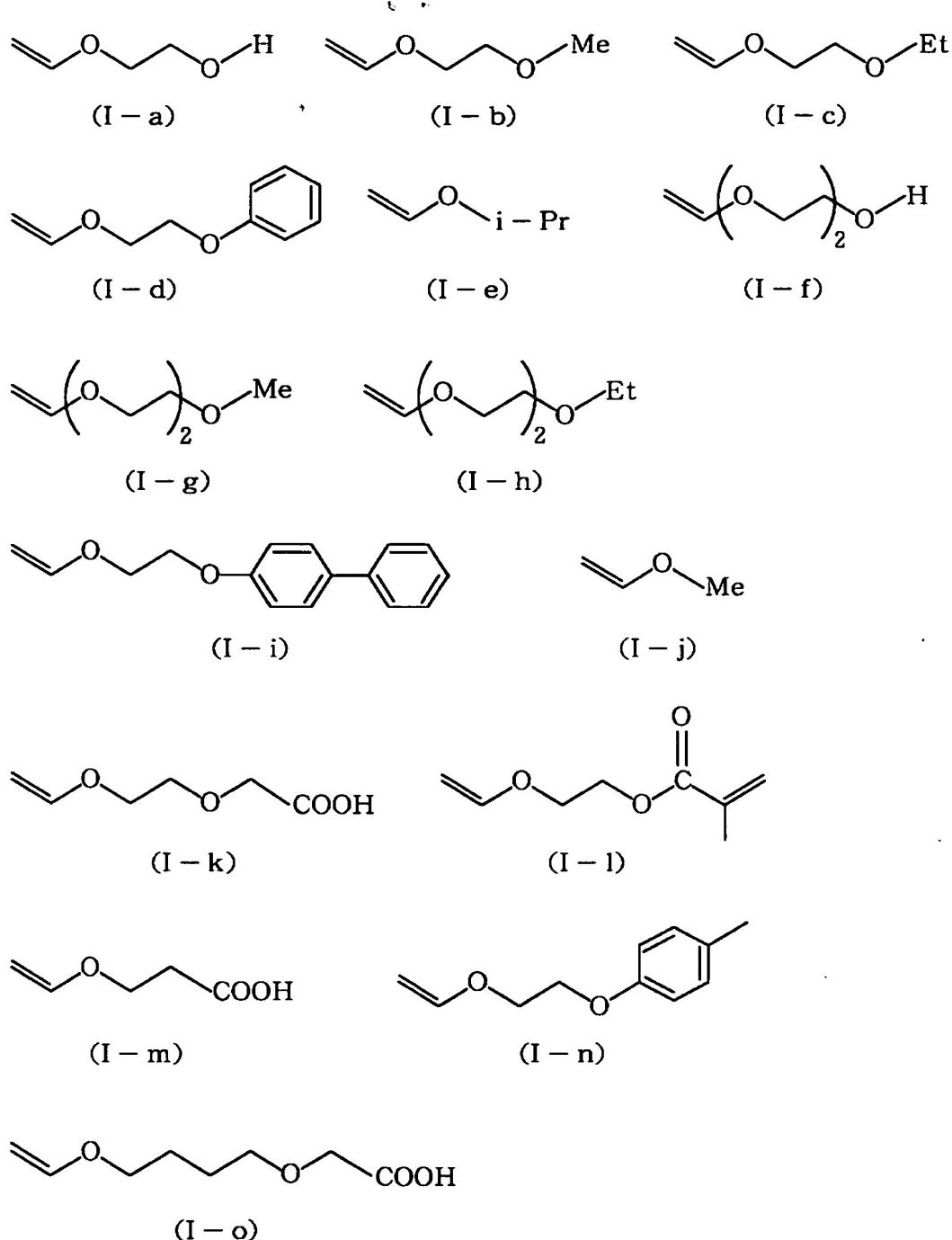
**【請求項12】**

40

前記高分子分散剤が、モノマーとしてビニルエーテル類を重合してなるブロック共重合体であり、かつインクのpHが低下することにより、その高分子鎖が会合を起こし得るpH刺激応答性を有する請求項1に記載の画像記録方法。

**【請求項13】**

前記ブロック共重合体を構成するモノマーのうち少なくとも1種が、式(I-a)～(I-o)で表されるビニルエーテルから選択された少なくとも1種のモノマーである請求項1に記載の画像記録方法。



### 【請求項 14】

前記ブロック共重合体の数平均分子量が、500～20,000,000である請求項目に記載の画像記録方法。

#### 【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本発明は、インクジェット記録方式に最適な画像記録方法に関する。さらに詳しくは、少なくとも1個の疎水性ブロックと少なくとも1個の親水性ブロックとから構成されるブロック共重合体からなる高分子分散剤を含む色材分散型インクを、表面pHが3.0～6

5の範囲に調整されたインク受容層を有する被記録媒体に付着させ、上記高分子分散剤を凝集・析出させることでインクを定着する画像記録方法に関する。

#### 【背景技術】

#### 【0002】

インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させ、紙などの被記録媒体に付着させることで画像や文字などの記録を行う記録方式である。また、インクジェット記録方式は、高速印字性、低騒音性および記録パターンの融通性に優れ、さらに多色化を容易に行うことができ、現像および画像定着が不要であるといった特徴がある。特に、多色インクジェット方式で形成された画像は、製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印画と比較しても遜色のない画像とすることが可能で、作成部数が少ない場合には通常の印刷技術や写真技術より印刷コストが安価に済むという利点もあることから、近年、各種情報機器の画像記録装置として急速に普及している。例えば、デザイン業界におけるイメージデザインの出力、写真画質が要求される印刷分野におけるカラー版下の作製、頻繁に取り替えられる看板や商品の見本など、フルカラー画像記録が必要な分野へと幅広く多色インクジェット方式が応用されている。

10

#### 【0003】

また、デジタルスチルカメラやコンピューターが普及したことから、インクジェットプリンターで容易に写真画像を出力する機会が多くなった。このような背景から、インクジェットプリンターで記録した画像には、銀塩写真と同等の高解像度と鮮明さが要求され、記録装置、被記録媒体、さらにはインクに求められる要求は高度になってきている。

20

#### 【0004】

現在、インクジェットプリンターに搭載されているインクは、発色性に優れる水溶性染料を色材として使用したものが主流である。しかし、水溶性染料は親水性が高いことから、該インクで画像を記録後、高湿下で長期間保存した場合や記録面に水滴が付着した場合には画像を形成している染料が滲んでしまう傾向があった。また、水溶性染料インクを使用した場合、特に多孔質のインク吸収層を有する被記録媒体を使用するとムラのない均質な画像が得られるが、記録後に画像の褪色が起こり易くなるという問題があった。

#### 【0005】

このような問題を解決するため、顔料などの水不溶性色材を親水性高分子化合物や界面活性剤を用いて水に分散させた水分散型インクが使用されつつある。このインクからなる画像は、耐光性、耐水性、耐オゾン性に優れているため、画像堅牢性の面から染料インクに代わるインクとして注目されている。

30

#### 【0006】

しかし、顔料を含む水分散型インクは、一般に、染料インクに比べて着色効率が低いことから画像記録に要するインク量が多くなる。つまり、インク吸収性に優れた被記録媒体が必要となるが、インク吸収性を向上させるために、単にインク受容層を厚くした被記録媒体では、色材がインク受容層内部に深く浸透するために色材の発色性が劣り、逆に、色材の発色性を重視した被記録媒体では、インク受容層においてインク溶媒が溢れ、画像の滲みなどの問題が発生する。

40

#### 【0007】

また、顔料を色材として含む水分散型インクを用いて、表面が平滑化され、光沢が付与された被記録媒体に画像を形成した場合、顔料粒子がインク受容層に入り込めず、顔料粒子が表面に残存することから画像の耐擦過性が低下する。そこでインク受容層の表面に凹凸を設ける方法が試みられているが、この方法では、画像形成時のインク吸収性や得られた画像の表面光沢に十分満足できる結果が得られない。

#### 【0008】

インク受容層のインク定着性を向上させる方法としては、その他にも3級または4級アンモニウム塩を有するカチオン性ポリマーをインク受容層中に添加する方法が多く開示されている。しかし、インク受容層のインク定着性を向上させるには一定量以上のカチオン性ポリマーをインク受容層に添加する必要があり、インク受容層中のカチオン性ポリマー

50

の量が増えることから、無機微粒子の含有量が相対的に減り、インク受容層中の空隙が減少して高いインク吸収性の確保が困難となる。また、カチオン性ポリマーはインク受容層を形成するための塗工液の安定性を悪化させる恐れがあり、その添加量が増えるとその傾向がより強くなることから、塗工液の塗工安定性が著しく低下し、塗布後に形成されるインク受容層の表面の平滑性が悪化して光沢度が低下するという問題があった。

#### 【0009】

そこで新しい技術として、さらに他の方法が提案されている。これらの方法によると、被記録媒体上での色材の定着性や耐水性を向上させるために、インクとこれに接触させたときに凝集物を生じさせる補助液との2液を用い、インクの噴射に先立って記録媒体上にインクの定着性を良好にする上記補助液を付着させる。

10

#### 【0010】

例えば、特許文献1には、1分子当たり2個以上のカチオン性基を有する有機化合物を含有する液体を被記録媒体に付着させた後、そこにアニオン性染料を含有したインクで記録する方法が、特許文献2には、コハク酸などを含有した酸性液体をインク受容層に付着させた後、そこにアニオン性染料が含有されたインクで記録する方法が、さらに特許文献3には、染料を不溶化させる液体をインクの記録に先立って付着させる方法が開示されている。また、特許文献4では、アニオン性反応剤およびアニオン性樹脂エマルジョンを含む反応液を被記録媒体に付着させた後、そこに色材およびカチオン性樹脂エマルジョンを含む水性インク組成物を付着させる方法が開示されている。

#### 【0011】

20

しかしながら、上記した方法においても、被記録媒体のインク吸収性が低いと媒体表面のみでインクの増粘が起こり、被記録媒体におけるインクの不均一分布や画像均一性の低下を引き起す。また、画像形成面が乾燥し難いことから形成された画像の耐擦過性が低下し、例えば、枚葉の被記録媒体に連続印刷で画像を形成し、それらが積層された場合には、インク定着性が不十分であることからインクの裏移りなどによって記録物が汚れるといった欠点を有している。また、プリンターに前記補助液専用の吐出機構が必要であるため、コスト的に不利である。

#### 【0012】

【特許文献1】特開昭63-29971号公報

30

【特許文献2】特開昭64-9279号公報

【特許文献3】特開昭64-63185号公報

【特許文献4】特開2002-302627号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0013】

本発明は、上記の実態に鑑みてなされたものであり、水不溶性色材を含む分散型インクで画像を形成する際の欠点となっていたインク吸収性、およびインク定着性を向上させた画像記録方法を提供することを目的としている。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0014】

40

本発明者らは、色濃度が高く色調の良好な画像を形成することの可能な画像記録方法、特にインク吸収性とインク定着性に優れた画像記録方法に関して鋭意検討を重ねた結果、少なくとも1個の疎水性ブロックと少なくとも1個の親水性ブロックとから構成されるブロック共重合体からなる高分子分散剤を含むインクジェット記録用インク（以下単に「インク」という）が、表面pHが3.0～6.5の範囲に調整されたインク受容層に付着した際に、高分子分散剤が急激に凝集・析出し、インク吸収性およびインク定着性が向上することを見い出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0015】

すなわち、本発明は、支持体上に少なくとも1層のインク受容層を設けた被記録媒体にインクを付着させて画像を形成する画像記録方法において、上記インクが、少なくとも1

50

個の疎水性ブロックと少なくとも1個の親水性ブロックとを少なくとも含むブロック共重合体からなる高分子分散剤、水不溶性色材、水溶性有機溶剤および水から構成されるインクであり、かつ上記インク受容層が、無機微粒子および水溶性樹脂および／または水分散性樹脂を含み、さらに上記インク受容層の表面pHが3.0～6.5の範囲に制御されていることを特徴とする画像記録方法を提供する。

#### 【0016】

上記本発明においては、前記インク受容層が、さらにカチオン性有機微粒子および／またはカチオン性ポリマーを含むこと；前記インク受容層におけるカチオン性有機微粒子の含有量が、インク受容層の乾燥質量に対して0.1～25質量%であること；前記カチオン性有機微粒子の重量平均分子量が、100,000～1,000,000であること；前記カチオン性有機微粒子が、ガラス転移温度が60～110℃のものであること；前記カチオン性ポリマーの重量平均分子量が、5,000～200,000であること；および前記カチオン性ポリマーの使用量が、前記無機微粒子に対して0.05～5質量%であることが好ましい。

10

#### 【0017】

また、上記本発明においては、前記無機微粒子が、平均粒子径が100～300nmのシリカ、アルミナ、ベーマイト構造または擬ベーマイト構造のアルミナ水和物の少なくとも1種からなること；前記インク受容層が、さらに水溶性多価金属塩を含むこと；前記水溶性多価金属塩の使用量が、前記無機微粒子に対して0.1～10質量%の割合であること；前記水不溶性色材が、顔料、油溶性染料、建染染料および分散染料からなる群から選ばれる少なくとも1種であること；および前記高分子分散剤が、モノマーとしてビニルエーテル類を重合してなるブロック共重合体であり、かつインクのpHが低下することにより高分子鎖が会合を起こし得るpH刺激応答性を有することが好ましい。

20

#### 【発明の効果】

#### 【0018】

支持体上に少なくとも1層のインク受容層を設けた被記録媒体にインクを付着させて画像を形成する画像記録方法において、該インクが、少なくとも1個の疎水性ブロックと少なくとも1個の親水性ブロックとを少なくとも含むブロック共重合体からなる高分子分散剤、水不溶性色材、水溶性有機溶剤および水から構成されるインクであり、かつ該インク受容層が、無機微粒子および水溶性樹脂および／または水分散性樹脂を含み（さらに他の成分を含む場合もある）、さらに該インク受容層の表面pHが3.0～6.5の範囲に制御されている被記録媒体を用いることで、インク吸収性およびインク定着性に優れた画像記録方法を提供することができる。

30

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0019】

次に好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

本発明において使用されるインクは、少なくとも1個の疎水性ブロックと少なくとも1個の親水性ブロックとを少なくとも含むブロック共重合体からなる高分子分散剤、水不溶性色材、水溶性有機溶剤および水で主として構成され、上記高分子分散剤は、インクのpHが低下することにより高分子鎖が会合を起こすようなpH刺激応答性を有することが好ましい。

40

#### 【0020】

本発明によれば、高分子分散剤として少なくとも1個の疎水性ブロックと少なくとも1個の親水性ブロックとを少なくとも含むブロック共重合体を使用することで、高分子分散剤の疎水性部が色材粒子表面に均一に付着することが可能となり、色材粒子が外界に露出することなく高分子分散剤が色材粒子を均一に被覆する、すなわちカプセル化することができるようになる。これにより、記録後の印字画像においても、高分子分散剤のカプセルによって色材が保護されているため、色材粒子の一部がもともと外界に露出しているような場合や、インクの吐出時に色材粒子の表面の一部が露出してしまうような場合に比べ、色材の堅牢性が向上すると考えられる。

50

## 【0021】

さらに、高分子分散剤の親水性部がブロック化されているため、該高分子分散剤とインク媒体との親和性が良好になり、親水性部に疎水性基を含有するランダム重合された高分子分散剤を使用したものに比べて、色材分散粒子の分散安定性が大きく向上するようになると考えられる。これによりインク中での色材分散粒子の凝集や沈降がおこりにくくなり、インクの吐出安定性だけでなく、インクの保存時の安定性も良好になっていると考えられる。

以下、本発明におけるインクの構成材料について詳細に説明する。

## 【0022】

## (高分子分散剤)

10

本発明において、インクに使用する高分子分散剤としては、少なくとも1個の親水性ブロックと少なくとも1個の疎水性ブロックをそれぞれ有するブロック共重合体であればよく、親水性ブロックを1個以上、疎水性ブロックを2個以上有するもの、あるいは親水性ブロックを2個以上、疎水性ブロックを1個以上有するものでも使用することができ、その場合、2個以上の親水性ブロックおよび／または2個以上の疎水性ブロックは同種でも異種でもよい。単独のブロック共重合体でも2種以上のブロック共重合体が混合されたものでも使用できる。共重合体の形態は直鎖型、グラフト型などが挙げられるが、直鎖型のブロック共重合体が好ましい。

## 【0023】

20

また、この高分子分散剤は、モノマーとしてビニルエーテル類を重合してなるポリビニルエーテル構造を有するものが、色材粒子と安定な分散体を形成するため好ましい。なかでも、高分子分散剤の少なくとも1個の親水性ブロックが、アニオン性のポリビニルエーテルのブロック、または非イオン性のポリビニルエーテルのブロックとアニオン性のポリビニルエーテルのブロックとから構成されたジブロック体の高分子分散剤であると、インク媒体中での色材分散粒子の安定性がより向上するためより好ましい。高分子分散剤の少なくとも1個の親水性ブロックが、非イオン性のポリビニルエーテルのブロックとアニオン性のポリビニルエーテルのブロックから構成されたジブロック体である場合においては、疎水性を有するポリビニルエーテルのブロックー非イオン性の親水性を有するポリビニルエーテルのブロックーアニオン性の親水性を有するポリビニルエーテルのブロックの順番で構成されたブロック共重合体であると、インク媒体中での色材分散粒子の安定性がさらに向上するためより望ましい。

30

## 【0024】

上記高分子分散剤を形成する疎水性を有するポリビニルエーテル類のブロックとしては、下記一般式(1)で示される繰り返し単位構造を有するブロックが好ましい。



上記の一般式(1)において、R<sup>1</sup>は、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基またはシクロアルケニル基のような脂肪族炭化水素基、フェニル基、ピリジル基、ベンジル基、トルイル基、キシリル基、アルキルフェニル基、フェニルアルキル基、ビフェニル基、フェニルピリジル基などのような、炭素原子が窒素原子で置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表わす。また、芳香環上の水素原子は、炭化水素基で置換されていてもよい。R<sup>1</sup>の炭素数は1～18が好ましい。

40

## 【0025】

また、R<sup>1</sup>は、 $-\left(\text{CH}(\text{R}^2)-\text{CH}(\text{R}^3)-\text{O}\right)_p-\text{R}^4$ 若しくは $-\left(\text{CH}_2\right)_m-(\text{O})_n-\text{R}^4$ で表わされる基でもよい。この場合、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表わし、R<sup>4</sup>はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基またはシクロアルケニル基のような脂肪族炭化水素基、フェニル基、ピリジル基、ベンジル基、トルイル基、キシリル基、アルキルフェニル基、フェニルアルキル基、ビフェニル基、フェニルピリジル基などのような、炭素原子が窒素原子で置換されていてもよい芳香族炭化水素基（芳香環上の水素原子は、炭化水素基で置換されていてもよい）、 $-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}\text{H}_2$ 、 $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}$

50

$H_2$ を表わし、これらの基のうちの水素原子は、化学的に可能である範囲でフッ素、塩素、臭素原子などのハロゲン原子と置換されていてもよい。 $R^4$ の炭素数は1～18が好ましい。 $p$ は1～18が好ましく、 $m$ は1～36が好ましく、 $n$ は0または1であるのが好ましい。

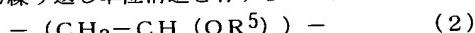
## 【0026】

$R^1$ および $R^4$ において、アルキル基またはアルケニル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、オレイルなどであり、シクロアルキル基またはシクロアルケニル基としては、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチルなどである。

10

## 【0027】

次に、親水性を有するビニルエーテル類のブロックとしては、下記一般式(2)で示される繰り返し単位構造を有するブロックが好ましい。



上記の一般式(2)において、 $R^5$ は、 $- (CH_2 - CH_2 - O)_k - R^6$ 、 $- (CH_2)_m -$   
 $- (O)_n - R^6$ 、 $- R^7 - X$ 、 $- (CH_2 - CH_2 - O)_k - R^7 - X$ 、 $- (CH_2)_m - (O)_n - X$ で表わされる基である。この場合、 $R^6$ は、水素原子、炭素数1から4までの直鎖または分枝状のアルキル基、および $-CO - CH = CH_2$ 、 $-CO - C(CH_3) = CH_2$ 、 $-CH_2 - CH = CH_2$ 、 $-CH_2 - C(CH_3) = CH_2$ を表わし、 $R^7$ はアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基またはシクロアルケニレン基のような脂肪族炭化水素基、フェニレン基、ビリジレン基、ベンジレン基、トルイレン基、キシリレン基、アルキルフェニレン基、フェニレンアルキレン基、ビフェニレン基、フェニルピリジレン基などのような、炭素原子が窒素原子で置換されていてもよい芳香族炭化水素基（芳香環上の水素原子は、炭化水素基で置換されていてもよい）を表わし、これらの基のうちの水素原子は、化学的に可能である範囲で、フッ素、塩素、臭素原子などのハロゲン原子と置換されていてもよい。 $X$ はカルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基から選ばれるアニオン性を有する基を表わす。 $R^7$ の炭素数は1～18が好ましい。 $k$ は1～18が好ましく、 $m$ は1～36が好ましく、 $n$ は0または1であるのが好ましい。

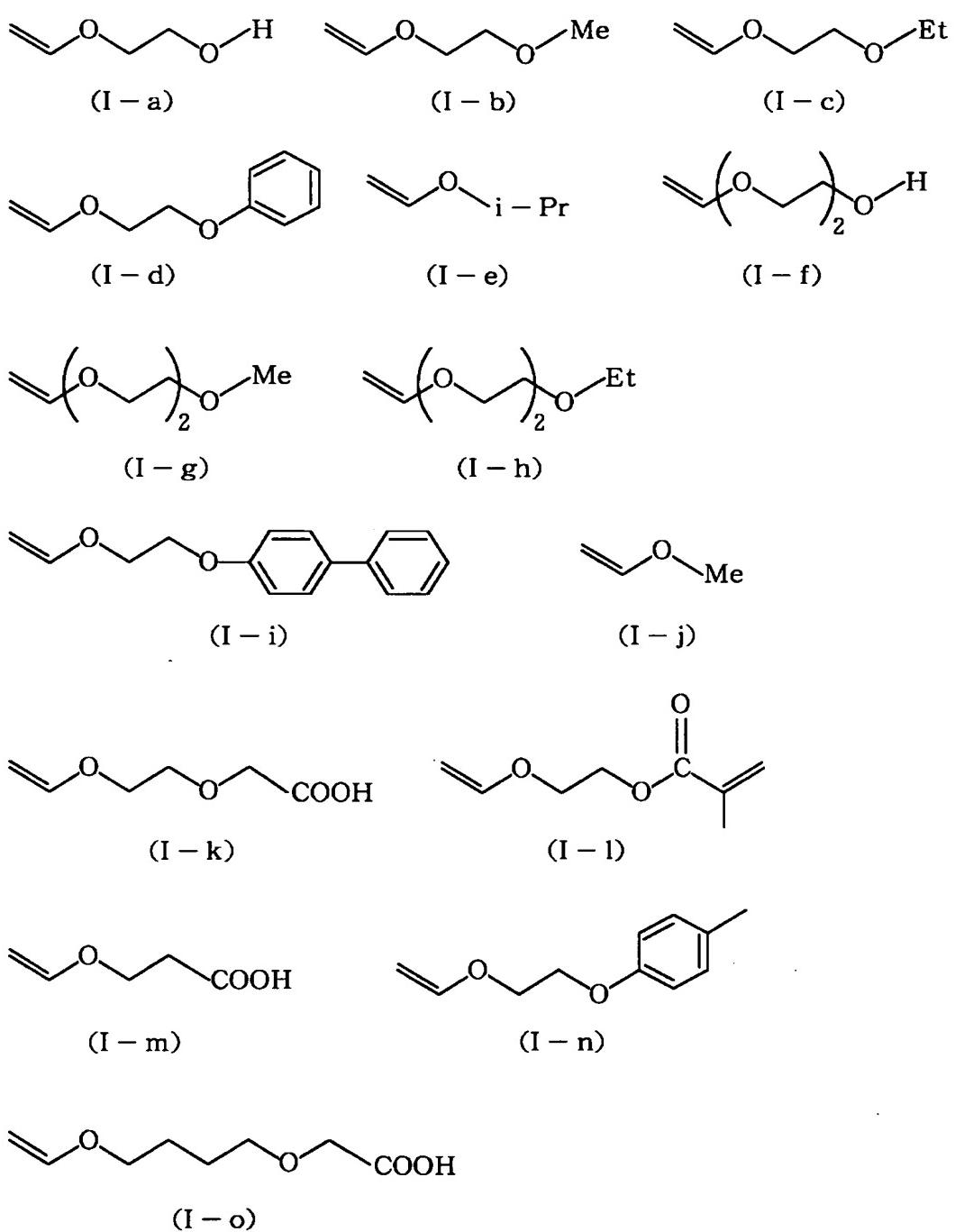
20

## 【0028】

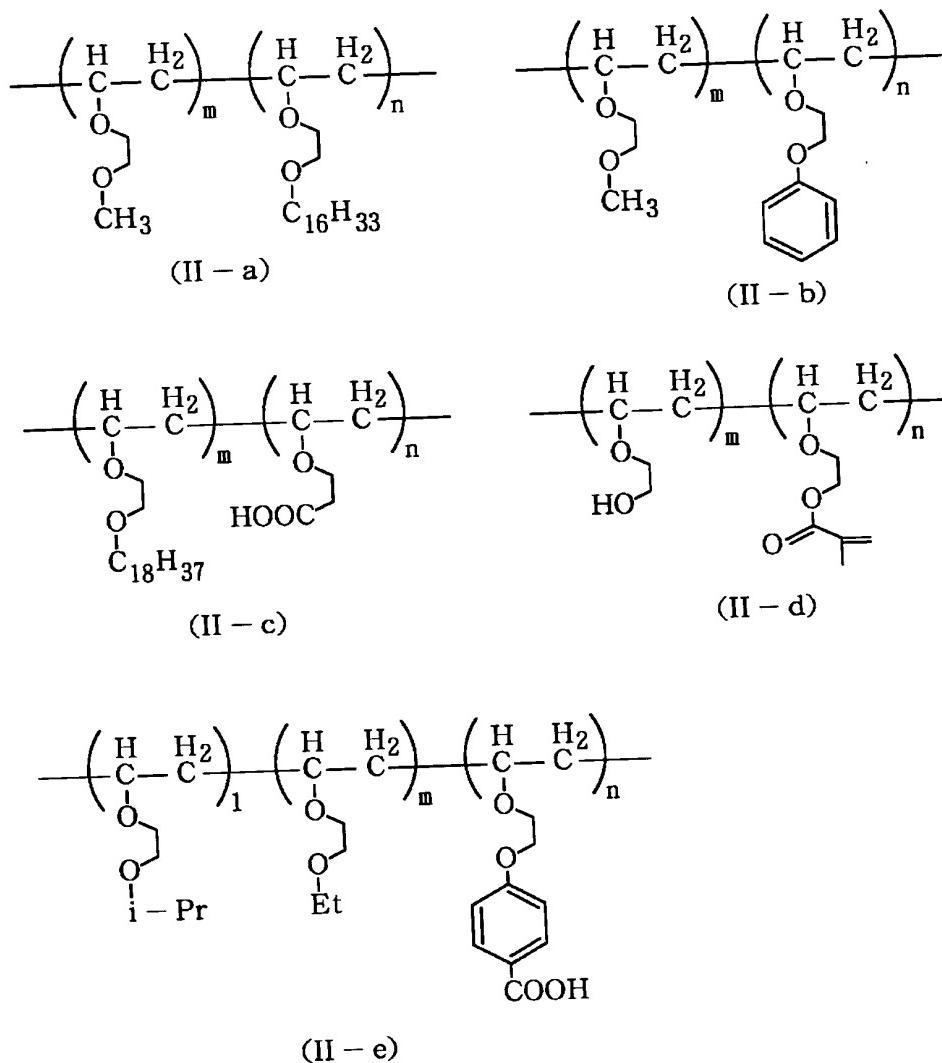
上記のモノマー(I-a～I-o)および上記モノマーからなるブロック共重合体(II-a～II-e)の構造を以下に例示するが、本発明に用いられるブロック共重合体の構造は、これらに限定されるものではない。

30

## 【0029】



【0030】



## 【0031】

さらに、ブロック共重合体の繰り返し単位数（上記例示の繰り返し単位 (II-a) ~ (II-e)においては、 $m$ 、 $n$ 、 $l$ ）は、それぞれ独立に、1~10, 000であることが好ましい。また、その合計が（上記 (II-a) ~ (II-e)においては、 $m+n+1$ ）、好ましい。数平均分子量は、500~20,000 10~20,000であることがより好ましい。数平均分子量は、500~20,000 10~20,000であることがより好ましく、1,000~5,000,000がより好ましく、2,000~20,000,000が最も好ましい。

40

## 【0032】

また、これらの高分子分散剤がインク中に占める割合は、インク全質量に対して、好ましくは0.1~20質量%、より好ましくは0.5~10質量%である。また、前記高分子分散剤によって分散された前記水不溶性色材の分散粒子の平均粒子径は、80 nm以下であることが望ましい。

## 【0033】

本発明において、インクに使用する前記高分子分散剤が有するpH刺激応答性は、インクのpHが低下することで高分子分散剤の高分子鎖同士が会合し、インクの粘度を増大させる性能を有するものである。中でも、pH刺激応答性が、pH刺激応答後のインク粘度をpH刺激応答前のインク粘度に対し好ましくは50倍以上、より好ましくは100倍以

50

上に増大させる刺激応答性であると、印字画像の定着性が良好になる。

**【0034】**

(水不溶性色材)

本発明において、インクに使用する色材としては、水に殆ど溶解しない色材であれば使用することができる。具体的には、水に対する溶解度が、好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下の色材である。このような色材としては、油溶性染料、建染染料、分散染料、顔料などが挙げられ、なかでも油溶性染料が上記高分子分散剤と安定な色材分散体を形成するためより好ましい。

**【0035】**

以下に、水不溶性色材の例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

10

(油溶性染料)

C. I. ソルベントイエロー1、2、3、13、14、19、22、29、36、37、38、39、40、43、44、45、47、62、63、71、76、81、85、86; C. I. ソルベントレッド27、35、36、37、38、39、40、58、60、65、69、81、86、89、91、92、97、99、100、109、118、119、122; C. I. ソルベントブルー14、24、25、26、34、37、39、42、43、45、48、52、53、55、59; C. I. ソルベントブラック5、7、8、14、17、19、20、22、24、26、28、43など。

**【0036】**

(建染染料)

20

C. I. バットイエロー2、4、10、20、33; C. I. バットオレンジ1、2、3、5、7、9、13、15; C. I. バットレッド1、2、10、13、15、16、61; C. I. バットブルー1、3、4、5、6、8、12、14、18、19、20、29、35、41; C. I. バットブラック1、8、9、13、14、20、25、27、29、36、56、57、59、60など。

**【0037】**

(分散染料)

30

C. I. ディスパーズイエロー5、42、83、93、99、198、224; C. I. ディスパーズオレンジ29、49、73; C. I. ディスパーズレッド92、126、145、152、159、177、181、206、283; C. I. ディスパーズブルー60、87、128、154、201、214、224、257、287、368など。

**【0038】**

(顔料)

Raven-760 Ultra、-1060 Ultra、-1080、-1100 Ultra、-1170、-1200、-1250、-1255、-1500、-2000、-2500 Ultra、-3500、-5250、-5750、-7000、-5000 ULTRA-II、-1190 ULTRA-II(商品名、コロンビアン・カーボン社製); Black Pearls-L、MOGUL-L、Regal-400R、-660R、-330R、Monarch-800、-880、-900、-1000、-1300、-1400(商品名、キャボット社製);

40

Color Black-FW1、-FW2、-FW200、-18、-S160、-S170、Special Black-4、-4A、-6、-550、Printex-35、-45、-55、-85、-95、-U、-140U、-V、-140V(商品名、デグッサ社製);

No. 25、No. 33、No. 40、No. 45、No. 47、No. 52、No. 900、No. 970、No. 2200B、No. 2300、No. 2400B、MCF-88、MA600、MA77、MA8、MA100、MA230、MA220(商品名、三菱化学社製);

C. I. ピグメントイエロー12、13、14、17、20、24、74、83、86、93、97、109、110、117、120、125、128、137、138、147、148、150、151、153、154、166、168、180、185; C. I. ピグメントオレンジ16、36、43、51、55、59、61、71; C. I.

50

ピグメントレッド9、48、49、52、53、57、97、122、123、149、168、175、176、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、238、240、254、255、272；C. I. ピグメントバイオレット19、23、29、30、37、40、50；C. I. ピグメントブルー15、15：1、15：3、15：4、15：6、22、60、64；C. I. ピグメントグリーン7、36；C. I. ピグメントブラウン23、25、26など。

## 【0039】

本発明で使用するインク中における水不溶性色材の含有量は、インク全質量に対して、好ましくは0.1～20質量%、より好ましくは1.0～10質量%の範囲である。水不溶性色材の量が0.1質量%未満のインクでは十分な色濃度が得にくい場合があり、20質量%を超えるインクであると、ノズルにおけるインクの目詰りなどによる吐出安定性の低下が起こりやすくなる。また、水不溶性色材(A)と上記高分子分散剤(B)とのインク中における含有比率は、固形分質量比でA:B=100:1～1:2であると、インクの吐出安定性や保存安定性の面から望ましい。なお、これらの水不溶性色材は、単独で使用する以外に、2種以上組み合わせて使用することもできる。

10

## 【0040】

## (水溶性有機溶剤)

また、本発明において使用するインク中の水溶性有機溶剤としては、水溶性であればどんな有機溶剤でも使用することができ、2種以上の水溶性有機溶剤の混合溶剤としても使用できる。このような混合溶剤として使用する際は、混合溶剤として液体であれば固体の水溶性有機化合物が含有されていてもよい。

20

## 【0041】

なかでも、水溶性有機溶剤が高分子分散剤の親水性ブロック部の溶解性パラメータに対して、0.0～+10.0 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>の範囲にある溶解性パラメータを有する水溶性有機溶剤であると、インクジェットヘッドのノズルの目詰まりがより発生しにくくなり好ましい。この溶解性パラメータ ( $\delta$  (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>) は、溶剤の凝集エネルギー密度の平方根として表わされ、 $\delta = (\Delta E/V)^{1/2}$  (式中、 $\Delta E$ は溶剤のモル蒸発熱、Vは溶媒のモル体積) の式から算出される、溶剤の溶解性を示す溶剤固有の値であり、例えば、水は $\delta = 47.0$ 、エタノールは $\delta = 25.7$ 、ヘキサンは $\delta = 14.9$ である。

30

## 【0042】

また、高分子分散剤の溶解性パラメータ ( $\delta$ ) は、高分子分散剤の無限溶解度または最高膨潤度を与える溶剤の溶解性パラメータ=高分子分散剤の溶解性パラメータとする実験的に算出した値や、高分子分散剤の官能基の分子凝集エネルギーから算出した値である。本発明での高分子分散剤および水溶性有機溶剤の溶解性パラメータは、高分子分散剤および水溶性有機溶剤の官能基の分子凝集エネルギーから算出した値を使用している。高分子分散剤および水溶性有機溶剤の溶解性パラメータ ( $\delta$ ) を官能基の分子凝集エネルギーから算出する方法は、それぞれ、 $\delta = (\Delta E/V)^{1/2} = (\sum \Delta e_i / \sum \Delta v_i)^{1/2}$  (式中、 $\Delta E$ はモル蒸発熱、Vはそれぞれのモル体積、 $\Delta e_i$ は原子団の蒸発エネルギー (J/mol)、 $\Delta v_i$ は原子団のモル体積 (cm<sup>3</sup>/mol) である。) の式から算出する方法が挙げられる。なお、各原子団の蒸発エネルギーおよび各原子団のモル体積は、Fedor'sの値を使用して算出した。

40

## 【0043】

このような水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールなどの低級アルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、チオジグリコール、1,4-シクロヘキサンジオールなどのジオール類；グリセリン、1,2,4-ブタント

50

リオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 5-ペニンタントリオールなどのトリオール類；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ネオペンチルグリコール、ペンタエリスリトールなどのヒンダードアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコーリモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類；ジメチルスルホキシキド、グリセリンモノアリルエーテル、ポリエチレングリコール、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルフォラン、β-ジヒドロキシエチルウレア、ウレア、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトン、ジアセトンアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどである。

10

**【0044】**

これらの中でも、沸点が120℃以上の水溶性有機溶剤を使用すると、ノズル先端部でのインク濃縮が抑制されるため好ましい。これらの水溶性有機溶剤のインク中に占める割合は、インク全質量に対して、好ましくは5～50質量%、より好ましくは10～30質量%である。

**【0045】**

以上が本発明において使用するインクの構成材料であるが、これらの材料以外に、界面活性剤、pH調整剤、酸化防止剤、防黴剤など、各種の添加剤を添加してもよい。

20

**【0046】**

## (被記録媒体)

一方、本発明において使用する被記録媒体の基本構成は、支持体上に少なくとも1層のインク受容層を設け、該インク受容層が無機微粒子および水溶性樹脂および/または水分散性樹脂を含み、かつ該インク受容層の表面pHが3.0～6.5の範囲に制御されている。

**【0047】**

## (支持体)

本発明における被記録媒体の支持体としては、例えば、適度のサイジングが施された紙、無サイズ紙、コート紙、キヤストコート紙、紙の両面がポリオレフィンなどの樹脂で被覆された樹脂被覆紙（以下レジンコート紙と記す）などの紙類からなるもの；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリ乳酸、ポリスチレン、ポリアセテート、ポリ塩化ビニル、酢酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレートおよびポリカーボネートなどの透明な熱可塑性樹脂からなるフィルム；無機物の充填または微細な発泡により不透明化されたフィルムからなるシート状物質（合成紙など）；さらにはガラスまたは金属などからなるシートなどが挙げられる。

30

**【0048】**

なお、本発明においては、支持体上にインク受容層が形成されるが、インク受容層表面の光沢性を高めるという観点から、非吸水性で平滑度の高いレジンコート紙およびフィルムを用いるのが好ましく、特にインク受容層を形成する面のJIS Z 8741による60度鏡面光沢度が5%以上のものであれば問題なく使用できる。また、これら支持体とインク受容層との接着強度を向上させるため、支持体表面にコロナ放電処理や各種アンダーコート処理を施すことが可能である。

40

**【0049】**

## (無機微粒子)

本発明において、被記録媒体のインク受容層に含有される無機微粒子としては、インク吸収能が高く、発色性に優れ、高品位の画像が形成可能な無機微粒子であることが好ましい。このような無機微粒子としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸

50

マグネシウム、ケイソウ土、アルミナ、コロイダルアルミナ、水酸化アルミニウム、ベーマイト構造のアルミナ水和物、および擬ベーマイト構造のアルミナ水和物、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、リトポン、ゼオライトなどを挙げることができ、これらを単独あるいは複数種併用することができる。中でも、下記の平均粒子径を有するシリカ、アルミナ、ベーマイト構造または擬ベーマイト構造を有するアルミナ水和物がより好ましく用いられる。

#### 【0050】

また無機微粒子の形態としては、インク受容層に適切な光沢および透明性を付与する理由から、平均粒子径が100～300nmの範囲が好ましく、より好ましくは150～250nmの範囲である。無機微粒子の平均粒子径が100nmより小さい場合には、インク受容層でのインク吸収性が低下し、インクの吐出量が多いプリンターや高速出力するプリンターで印字する際に形成される画像に滲みやビーディングが発生する。一方、平均粒子径が300nmより大きい場合には、インク受容層の透明性が低下するとともに光沢も低下する場合がある。なお、本発明におけるインク受容層が多層で構成される場合、各層毎に使用される無機微粒子はその種類や形態が同じであっても異なっていてもよい。

10

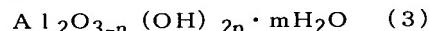
#### 【0051】

無機微粒子の粒子径は、動的光散乱法によって測定され、「高分子の構造（2）散乱実験と形態観察 第1章 光散乱」（共立出版高分子学会編）、あるいはJ.Chem.Phys., 70(B), 15 Apr. , 3965(1979)に記載のキュムラント法を用いた解析から流体力学的平均粒径として求めることができる。実際には、例えば、レーザー粒径解析装置PAR III（商品名、大塚電子株式会社製）などを用いて容易に測定することができる。以下、「無機微粒子」については主にアルミナ水和物を代表例として説明する。

20

#### 【0052】

本発明において、被記録媒体のインク受容層に用いられるアルミナ水和物としては、下記一般式（3）により表わされるものを使用できる。



式中、nは0、1、2または3の整数の内のいずれかを表わし、mは0～10、好ましくは0～5の値を表わす。mH<sub>2</sub>Oは多くの場合結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相を表わすものであるため、mは整数でない値をとることができる。また、この種のアルミナ水和物をか焼するとmは0の値に達する場合がある。

30

#### 【0053】

一般にベーマイト構造を示すアルミナ水和物は、その（020）結晶面が巨大平面を形成する層状化合物であり、X線回折图形に特有の回折ピークを示す。ベーマイト構造としては、完全ベーマイトの他に擬ベーマイトと称する、過剰な水を（020）面の層間に含んだ構造を含む。この擬ベーマイトのX線回折图形は完全なベーマイトよりも幅広な回折ピークを示す。完全ベーマイトと擬ベーマイトは明確に区別できるものではないので、以下特に断らない限り、両者を含めてベーマイト構造を示すアルミナ水和物という。

#### 【0054】

##### (水溶性樹脂および／または水分散性樹脂)

本発明において、インク受容層に含有される水溶性樹脂および／または水分散性樹脂としては、例えば、澱粉、ゼラチン、カゼインおよびそれらの変性物、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導体、完全または部分ケン化のポリビニルアルコールまたはその変性物（カチオン変性、アニオン変性、シラノール変性など）、尿素系樹脂、メラミン系樹脂、エポキシ系樹脂、エピクロルヒドリン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエチレンイミン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリビニルピロリドン系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸またはその共重合体、アクリルアミド系樹脂、無水マレイン酸系共重合体、ポリエステル系樹脂、SBRラテックス、NBRラテックス、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体ラテックス、アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系重合体ラテックス、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのビニル系重合体ラテックス、およびこれらの各種重合体

40

50

ラテックスにカチオン性基またはアニオン性基を付与した官能基変性重合体ラテックス類などが挙げられる。

#### 【0055】

好ましいのは、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールで、平均重合度が300～5,000のものである。ケン化度は70～100モル%未満のものが好ましく、80～99.5モル%のものが特に好ましい。また、これらの水溶性樹脂および／または分散性樹脂は、単独あるいは複数種混合して用いることができる。

#### 【0056】

水溶性樹脂および／または分散性樹脂（A）の使用量は、アルミナ水和物（B）に対する混合質量比でA:B=1:30～1:1が好ましく、より好ましくはA:B=1:20～1:3の範囲である。水溶性樹脂および／または分散性樹脂の量がこれらの範囲内であれば、形成されたインク受容層のひび割れや粉落ちが発生し難くなり、インク吸収性も良い。

10

#### 【0057】

本発明において、被記録媒体のインク受容層の表面pHは3.0～6.5の範囲である。好ましくはインク受容層の表面pHが3.0～6.0の範囲である。インク受容層の表面pHが3.0未満の場合、該インク受容層を形成するために使用する塗工機、および乾燥機などの装置が腐食する場合があり、現実的ではない。また、インク受容層の表面pHが6.5より大きい場合、インク中の高分子分散剤のpH刺激応答性が上手く発現しない場合があることから好ましくない。

20

#### 【0058】

本発明においては、インク受容層の表面をpH3.0～6.5に調整するために各種酸類が使用できる。このような酸類としては、蟻酸、酢酸、グリコール酸、シュウ酸、プロピオン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、安息香酸、タル酸、イソタル酸、テレタル酸、グルタル酸、グルコン酸、乳酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、ピメリン酸、およびスペリン酸などの有機酸や、塩酸、硝酸、および燐酸などの無機酸などを挙げることができ、それらを単独あるいは複数種混合して用いることができる。

なお、本発明において表面pHとは、J.TAPP I紙パルプ試験方法No.49に記載の方法に従い、pH=6.7のイオン交換水を用いて、30秒後に測定した値をいう。

30

#### 【0059】

##### (カチオン性有機微粒子)

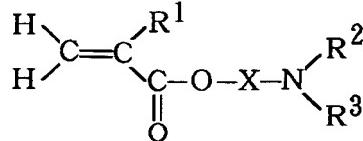
本発明においては、インク受容層がカチオン性有機微粒子を含有することが好ましい。カチオン性有機微粒子を含有することでインク受容層中の空隙率が増加し、インクの吸収性を高めることができ、さらにインク中に含まれる高分子分散剤の親水性ブロックとの結合によりインク定着性を向上させることができる。本発明で用いられるカチオン性有機微粒子としては、例えば、アミノ基および／またはアミジノ基のようなカチオン性基を有する高分子化合物から成る微粒子が好ましい。このような高分子化合物は、カチオン性官能基を有するモノマーと、これと共に重合可能なモノマーで構成される。

40

#### 【0060】

カチオン性官能基を有するモノマーとしては、例えば、下記一般式（4）に示されるようなアミノ基を含有した（メタ）アクリレート系モノマーや、下記一般式（5）で示されるアミノ基を含有した（メタ）アクリルアミド系モノマーなどが挙げられる。一般式（4）および（5）で示されるモノマーは、N-アルキル置換体やN,N-ジアルキル置換体であってもよく、また、ハロゲン化炭化水素などで4級塩化されたものであってもよい。一般には、N,N-ジアルキル置換体または4級塩化されたN,N-ジアルキル置換体の使用が好ましく、これらは1種または2種以上混合して使用することができる。

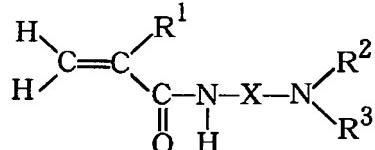
#### 【0061】

**一般式 (4)**

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子或いはメチル基を表わす。またR<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ水素原子或いは炭素数1～4までのアルキル基を表わし、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ同じであっても異なっていてもよい。また、Xは炭素数2～18までのアルキレン基を表わす。)

【0062】

10

**一般式 (5)**

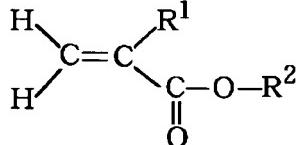
(式中、R<sup>1</sup>は水素原子或いはメチル基を表わし、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、炭素数1～4までのアルキル基を表わす。R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ同じであっても異なっていてもよい。また、Xは炭素数2～18までのアルキレン基を示す。)

【0063】

20

上述したカチオン性官能基を有するモノマーと共に重合可能なモノマーとしては、上記一般式(4)および一般式(5)で表わされる化合物以外の不飽和モノマーであればどのようなものでもよいが、本発明で使用されるカチオン性有機微粒子は、少なくともアクリル酸エステル、メタクリル酸エ斯特ル、およびスチレン誘導体をモノマーとして用いることができる。より具体的には下記一般式(6)および一般式(7)で表されるモノマーである。特に、本発明に好適なカチオン性有機微粒子は、前記カチオン性官能基を有するモノマーとアクリル酸エ斯特ル、メタクリル酸エ斯特ル、および／またはスチレン誘導体から得られるカチオン性のアクリル共重合体エマルション樹脂からなるものである。

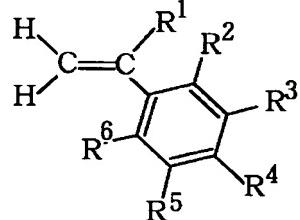
【0064】

**一般式 (6)**

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子或いはメチル基を表わす。また、R<sup>2</sup>は、炭素数2～18までのアルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、グリシジル基、および-R<sup>3</sup>O-R<sup>4</sup>で表わされる基（ただし、R<sup>3</sup>は、炭素数2～4のアルキレン基、R<sup>4</sup>は水素原子或いは炭素数1～4のアルキル基である）を表わす。)

【0065】

40

**一般式 (7)**

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、炭素数1～4のアルキル基を表わす。また、R<sup>2</sup>～R<sup>6</sup>は水素原子、塩素原子、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ビニル基を表わす。)

50

## 【0066】

本発明で使用される有機微粒子へカチオン性を付与する方法としては、前述した一般式(4)および(5)のモノマーを使用する他に、アミジノ基を含有する開始剤を用いることができる。アミジノ基を含有した開始剤としては、2, 2' - アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2' - アゾビス[2-(N-(4-フェニルアミジノ)プロパン]二塩酸塩、2, 2' - アゾビス[2-(N-(4-クロロフェニル)アミジノ)プロパン]二塩酸塩、2, 2' - アゾビス[2-(N-(4-ヒドロキシフェニル)アミジノ)プロパン]二塩酸塩、2, 2' - アゾビス[2-(N-ベンジルアミジノ)プロパン]二塩酸塩、2, 2' - アゾビス[2-(N-アリルアミジノ)プロパン]二塩酸塩、2, 2' - アゾビス[2-(N-(2-ヒドロキシエチル)アミジノ)プロパン]二塩酸塩などが挙げられ、これらの1種、または2種以上を選択することができる。

10

## 【0067】

アミジノ基含有開始剤を用いて重合または共重合しうるモノマーとしては、例えば、前述した一般式(4)および(5)のカチオン性官能基を有するモノマー、一般式(6)および(7)の共重合可能なモノマーが挙げられる。

## 【0068】

また、本発明で使用されるカチオン性有機微粒子には、必要に応じて紫外線吸収能や光安定機能を有する化合物を共重合させてもよい。例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシ)エトキシベンゾフェノンなどが挙げられ、これらの1種、または2種以上を選択して使用することができる。

20

## 【0069】

本発明で使用されるカチオン性有機微粒子の重量平均分子量としては、60,000以上が好ましく、より好ましくは100,000~1,000,000である。重量平均分子量が60,000未満では、カチオン性有機微粒子の変形が起りやすく微粒子間の空隙率が減少し、インク吸収性が低下する場合がある。

## 【0070】

本発明で使用するカチオン性有機微粒子の重量平均粒子径は、動的光散乱法によって測定することができ、好ましい範囲としては10~300nm、より好ましくは10~150nm、さらに好ましいのは10~100nmである。重量平均粒子径が10nm未満では、微粒子間の空隙が不足してインク吸収性が不十分となり、乾燥性や画質が低下するという問題がある。また、重量平均粒子径が300nmより大きくなると、カチオン性有機微粒子を含有する層の透明性が低下して、層中或いは層下における色材の視認性が低下し、発色濃度が低下するという問題が生じる。

30

## 【0071】

また、本発明で使用されるカチオン性有機微粒子は、ガラス転移温度が40℃以上のものが好ましく、より好ましくは60~110℃のものである。ガラス転移温度が40℃未満では、塗工後の乾燥過程でカチオン性有機微粒子が融着、或いは皮膜化して微粒子間の空隙率が減少し、インク吸収性を低下させる場合がある。なお、前述したガラス転移温度は、JIS K 7121に基づき示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimeter)により測定されたDSC曲線から求めることができる。

40

## 【0072】

本発明において使用するカチオン性有機微粒子は、従来より公知の乳化重合法、或いは機械乳化法により製造することができる。例えば、乳化重合法では、分散剤と開始剤の存在下で、1種またはそれ以上のモノマーを一括で仕込み重合する。1種またはそれ以上のモノマーを連続的に供給しながら重合し、一般的にエマルジョンと呼ばれる実質的に有機微粒子の分散体を得ることができる。

## 【0073】

50

本発明において、被記録媒体におけるカチオン性有機微粒子の使用量は、インク受容層の乾燥質量に対し0.1～25質量%が好ましく、より好ましくは1～25質量%である。また、無機微粒子に対する混合量としては、1～30質量%の範囲が好ましく、5～30質量%の範囲がより好ましい。この範囲であれば塗工適性に悪影響を与えず、記録画像のインク吸収性およびインク定着性を効果的に向上させることができる。

#### 【0074】

##### (カチオン性ポリマー)

本発明におけるインク受容層は、前記無機微粒子、水溶性樹脂および／または水分散性樹脂、カチオン性有機微粒子および／またはカチオン性ポリマーを含有することが好ましい。本発明で使用するカチオン性ポリマーは、水に溶解ないし分散したときに解離してカチオン性を呈するものであり、1級～3級アミンまたは4級アンモニウム塩のオリゴマーないしポリマーであることが好ましい。このようなカチオン性ポリマーは、例えば、ジメチルアミン・エピクロルヒドリン重結合物、アクリルアミド・ジアリルアミン共重合物、ポリビニルアミン共重合物、ジシアンジアミド、またはジメチル・ジアリル・アンモニウムクロライドを主成分とする重合物などが挙げられる。

10

#### 【0075】

また、上記重結合物ないし共重合体の高分子鎖中のモノマー単位の配列に特に制限はなく、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、マルチブロック共重合体などの何れの構造でもよい。また、特に分子量や分子量分布は限定されるものではないが、水溶液ないし水分散液にしたときの粘性を考慮すると、重量平均分子量は5,000～200,000が好ましい。

20

#### 【0076】

本発明におけるカチオン性ポリマーの使用量は、前記無機微粒子に対して0.05～5質量%とすることが好ましい。使用量が0.05質量%未満の場合には、インク定着性に対する効果がなく、また、使用量が5質量%を超える場合には、無機微粒子の含有量が相対的に減り、空隙率が減少してインク吸収性が低下する。さらにそのように多い使用量ではインク受容層を形成するための塗工液の粘度が上昇する。従って、上記範囲外の使用量は好ましくない。

#### 【0077】

##### (水溶性多価金属塩)

30

本発明において、インク受容層に含有される水溶性多価金属塩としては、2価以上の金属塩であることが好ましい。NaやKなどの1価の金属塩の場合、高分子分散剤への作用が少ないとから、多価金属塩と同等の効果を引き出すためは大量に使用する必要がある。よって、塗液の特性や被記録紙の特性に影響をもたらすことから、好ましくない。

#### 【0078】

水溶性多価金属塩の金属としては、例えば、Mg、Zn、Al、Ca、Ba、Cu、Fe、Ni、Pb、Coが挙げられ、Cl、NO<sub>3</sub>、I、Br、ClO<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub>、COOなどのアニオンと塩を形成するものが好ましい。中でも、Ni、Pb、Co塩などは、毒性が強いため、毒性が弱く比較的取り扱いやすいMg、Zn、Al、Ca、Ba、Cu、Fe塩などが特に好ましい。これらの多価金属塩は単独で使用しても2種類以上を併用してもよい。この場合、異なる金属同士でも、同金属の硫酸塩や塩化物のような同金属の異なる塩の組み合わせでもよい。

40

#### 【0079】

また、水溶性多価金属塩の使用量は、無機微粒子に対して0.1～10質量%の割合で添加することが好ましく、0.1～8質量%の範囲がより好ましい。水溶性多価金属塩の含有量が0.1質量%に満たない被記録媒体の場合、高分子分散剤に対する作用が弱いためインク定着性が不十分となり、連続印刷で積層された場合に記録物が汚れてしまう場合がある。一方、10質量%を超える被記録媒体の場合、塗工適性に悪影響をおよぼすため好ましくない。

#### 【0080】

50

**(硬膜剤)**

また、本発明においては、前記水溶性樹脂および／または分散性樹脂によって形成される皮膜の造膜性、耐水性および皮膜強度を改善するために、硬膜剤を使用することが好ましい。一般に、硬膜剤は使用する樹脂が持つ反応性基の種類によって様々なものの中から選択され、例えば、ポリビニルアルコール系の樹脂であれば、エポキシ系硬膜剤や、ホウ酸あるいは水溶性アルミニウム塩などの無機系硬膜剤などが挙げられるが、本発明で使用する硬膜剤としては、ホウ素原子を中心原子とした酸素酸またはその塩などのホウ素化合物、具体的には、オルトホウ酸、メタホウ酸、次ホウ酸、四ホウ酸、五ホウ酸およびそれらの塩などが好ましく使用できる。

**【0081】**

10

上記のようなホウ素化合物の使用量は、バインダーとして用いる水溶性樹脂および／または分散性樹脂の量によって変化するが、概ね水溶性樹脂および／または分散性樹脂に対して0.1～30質量%の割合で添加するとよい。ホウ素化合物の含有量が、水溶性樹脂および／または分散性樹脂に対し0.1質量%に満たないと、インク受容層の造膜性が低下し十分な耐水性が得られない場合がある。逆に、30質量%を超える場合、インク受容層を形成するための塗工液粘度の経時変化が大きくなり、塗工安定性が劣る場合がある。

**【0082】**

20

本発明で用いる被記録媒体は、無機微粒子、水溶性樹脂および／または分散性樹脂およびその他の任意成分、例えば、カチオン性有機微粒子および／またはカチオン性ポリマーなどを含有する塗工液を調製し、該塗工液を支持体の表面、または支持体上に形成される多層の中の少なくとも1層として塗布および乾燥させてインク受容層を形成することで得られる。また、上述した、インク受容層の表面をpH3.0～6.5に調整するための酸は、塗工液中に添加しても、インク受容層上にオーバーコートしてもよい。

**【0083】**

30

また、本発明におけるインク受容層を形成用の塗工液の水性媒体としては、水または水と水に混合可能な有機溶剤との混合溶液であれば特に制限はない。水に混合可能な有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類：エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテル類：アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類：テトラヒドロフランなどのエーテル類などが挙げられる。

**【0084】**

また、本発明の効果を妨げない範囲内で各種添加剤を配合することができる。このような添加剤としては、界面活性剤、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、ドット調整剤、着色剤、蛍光増白剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、防腐剤などを挙げることができる。

**【0085】**

40

調製された塗工液を支持体上に塗布する方法としては、公知の任意の塗工法が適用でき、例えば、ブレードコーティング法、エアーナイフコーティング法、カーテンコーティング法、スロットダイコーティング法、バーコーティング法、グラビアコーティング法、ロールコーティング法などの塗布方式による塗布が可能であり、その後、熱風乾燥機、熱ドラム、遠赤外線乾燥機などの乾燥装置を用いて乾燥することで、インク受容層を形成することができる。なお、インク受容層は、前記無機微粒子と水溶性樹脂および／または分散性樹脂、およびその他の添加剤の組成比を変更して形成してもよく、支持体の片面若しくは両面に形成することも可能である。また、画像の解像度および被記録媒体の搬送性などを向上させる目的で、カレンダーなどの装置を用いて平滑化処理してもよい。

**【0086】**

50

塗工液の支持体上への塗工量として好ましい範囲は、固体分換算で0.5～60g/m<sup>2</sup>であり、より好ましい範囲は5～55g/m<sup>2</sup>である。塗工量が0.5g/m<sup>2</sup>未満の場合は、形成されたインク受容層がインクの水分を十分に吸収できず、インクが流れたり、画像が滲んだりする場合があり、60g/m<sup>2</sup>を超えると、乾燥時にカールが発生したり

、印字性能に期待されるほど顕著な効果が現れない場合がある。

#### 【0087】

上記塗工量の範囲は、インク受容層が多層で構成される場合にも適用されるが、この場合、無機微粒子、樹脂、その他（カチオン性有機微粒子およびカチオン性ポリマーなど）を含有する層の塗工量は、それ以外の全ての層を含めた総塗工量の20分の1以上であることが好ましい。塗工量がこの範囲より少ない場合、インクの定着性に十分な効果が得られない場合がある。

#### 【0088】

以上の如き本発明で使用する被記録媒体が、良好なインク定着性を示す理由については、おそらく、少なくとも1個の疎水性ブロックと少なくとも1個の親水性ブロックとから構成されるブロック共重合体からなる高分子分散剤を含む色材分散型インクが、表面pHが3.0～6.5の範囲に調整されたインク受容層に付着した際に、高分子分散剤の分子が急激に凝集・析出して、分子同士で複雑に絡み合いながら色材粒子を包み、強固なインク定着性を示したと考えられる。また、同時にカチオン性有機微粒子および/またはカチオン性ポリマー、或は多価金属イオンなどが存在する場合には、これらのカチオン性物質などと高分子分散剤の親水性ブロック（または該ブロック中のカルボキシル基など）とがイオン的に結合したことにより、強固なインク定着性を示したと考えられる。

10

#### 【0089】

前記被記録媒体に上記インクを付与して画像記録を行う方法としては、インクジェット記録方法が特に好適であり、このインクジェット記録方法としてはインクをノズルより効果的に離脱させて、被記録媒体にインクを付与し得る方法であれば如何なる方法でもよい。特に特開昭54-59936号公報などに記載されている方法で、インクに熱エネルギーを作用させて急激な体積変化を生じさせ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式は有効に使用することができる。

20

#### 【実施例】

#### 【0090】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、以下の実施例中「部」および「%」は特に記載が無い限り質量基準である。

##### <高分子分散剤Aの作製>

1種類の疎水性ブロックと1種類の親水性ブロックとからなるA-B型ジブロック共重合体の合成：

30

三方活栓を取り付けたガラス容器内を窒素置換した後、窒素ガス雰囲気下250℃で加熱し吸着水を除去した。系を室温に戻した後、2-デカノキシエチルビニルエーテル1.2ミリモル、酢酸エチル1.6ミリモル、1-イソブトキシエチルアセテート0.1ミリモル、およびトルエン1.1cm<sup>3</sup>を加え、系内温度が0℃に達したところでエチルアルミニウムセスキクロライド0.2ミリモルを加え重合を開始し、A-B型ジブロック共重合体のAブロックを合成した。

#### 【0091】

分子量を時分割に分子ふるいカラムクロマトグラフィー（G P C）を用いてモニタリングし、Aブロックの重合が完了した後、次いで4-(2-ビニロキシエトキシ)ベンゾイックアシッド（Bブロック）のカルボキシル基をエチル基でエステル化したビニルモノマー-1.2ミリモルを添加することでBブロックの合成を行った。重合反応の停止は、系内に0.3%のアンモニア/メタノール溶液を加えて行なった。

40

#### 【0092】

エステル化されたカルボキシル基は水酸化ナトリウム/メタノール溶液で加水分解させてエステル型からカルボキシル基に変化させた。反応を終えた混合溶液中にジクロロメタンを加え希釈し、0.6Nの塩酸溶液で3回、次いで蒸留水で3回洗浄し、脱塩処理を行った後アンモニア水で中和し、エバポレーターで濃縮・乾固したものを真空乾燥させてA-B型ジブロック共重合体（高分子分散剤A）を得た。化合物の同定には、NMRおよびG P Cを用いて行った（Mn = 3.5 × 10<sup>4</sup>、Mn/Mw = 1.2）。得られた高分子

50

分散剤のpH刺激応答性を確認したところ、pHを6.5以下に下げるとき刺激応答性を発現することがわかった。

#### 【0093】

##### <色材分散体Iの作製>

市販の油溶性染料であるC.I.ソルベントイエロー14の1.0部と、アセトン99.0部とを混合し、40℃に加温して均一に溶解するようによく攪拌した。この混合溶液を、テトラヒドロフラン99.0部に上記高分子分散剤Aの1.0部を溶解した溶液中に添加し混合した後、水10.0部を添加した。その後、ロータリーエバポレーターでアセトンとテトラヒドロフランを除去し、色材分散体Iを得た。得られた色材分散体中のアセトンとテトラヒドロフランの濃度をガスクロマトグラフィーで分析したが、共に検出されず色材分散体中には残留していないと判断される結果であった。

10

#### 【0094】

##### <インク1の作製>

・上記色材分散体I	40.0部
・トリプロピレングリコール	15.0部
・トリエチレングリコール	5.0部
・イオン交換水	40.0部

#### 【0095】

以上の成分を混合し、充分攪拌して、目的のインク1を得た。得られたインクのpHを測定したところ8.0であった。また、得られたインク中の色材分散体の平均粒子径をレーザー光散乱法による機器「ELS-800」（商品名、大塚電子社製）で測定したところ、47nmであった。

20

#### 【0096】

##### <色材分散体IIの作製>

市販の油溶性染料であるC.I.ソルベントイエロー14の1.0部と、アセトン99.0部とを混合し、40℃に加温して均一に溶解するようによく攪拌した。この混合溶液を、テトラヒドロフラン99.0部に高分子分散剤としてスチレンーマレイン酸ランダム共重合体（数平均分子量10,000）の1.0部を溶解した溶液中に添加し混合した後、水10.0部を添加した。その後、ロータリーエバポレーターでアセトンとテトラヒドロフランを除去し、色材分散体IIを得た。使用した高分子分散剤のpH刺激応答性の有無を確認したが、刺激応答性は見られなかった。

30

#### 【0097】

##### <インク2の作製>

・上記色材分散体II	50.0部
・ジエチレングリコール	10.0部
・チオジグリコール	10.0部
・イオン交換水	30.0部

以上の成分を混合し、充分攪拌して、インク2を得た。

#### 【0098】

##### <アルミナ水和物の製造>

40

米国特許第4,242,271号明細書に記載された方法で、アルミニウムデキシドを製造した。次に米国特許第4,202,870号明細書に記載された方法で、前記アルミニウムデキシドを加水分解してアルミナスラリーを製造した。このアルミナスラリーを、アルミナ水和物固形分が7.7%になるまで水を加えた。この時、アルミナスラリーのpHは9.3であり、これに3.9%の硝酸溶液を加えてpHを6.0に調整した。

#### 【0099】

次に、オートクレーブを用いて、熟成温度：150℃、熟成時間：6.5時間にて熟成を行ないコロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを入口温度87℃でスプレードライしてアルミナ水和物粉末としたが、得られた粉末は粒子形状が平板状で、結晶構造がベーマイト構造であるアルミナ水和物であった。さらに、イオン交換水中に、前記ベーマイト

50

構造を有するアルミナ水和物粉末を19%の濃度で混合することにより、アルミナ水和物分散液Aを調製した。

#### 【0100】

前記方法で得られた分散液Aを、超音波ホモジナイザー「MUS-600CCVP-12」(商品名、(株)日本精機製作所製)で再分散した後、遠心分離操作により粗大粒子を取り除き、イオン交換水を加えることで濃度17%のアルミナ水和物分散液Bを調整した。

#### 【0101】

また、分散液Aにイオン交換水を加えて濃度17%に調整したものをアルミナ水和物分散液Cとした。このようにして得られたアルミナ水和物の平均粒子径を、レーザー粒径解析装置「PARIII」(商品名、大塚電子(株)製)を用いて測定したところ、分散液Bは167.8nm、分散液Cは264.2nmであった。

10

#### 【0102】

##### <実施例1>

アルミナ水和物分散液B100部(固形分17%)に、3%ホウ酸水溶液を17.0部(アルミナ水和物に対して3%)加えたものと、ポリビニルアルコール(PVA-235、(株)クラレ製)1.7部を水15.3部に溶解したものを混合して塗工液を調製した。次に、この塗工液をポリエチレン被覆紙(塗工する面のJIS Z 8741による60度鏡面光沢度:64%)上に乾燥塗布量35g/m<sup>2</sup>となるようにダイコートし、これをオーブン(ヤマト科学(株)製)で100℃、15分間熱風乾燥してインク受容層を形成させた。さらに、インク受容層上に0.5Nの硫酸水溶液をバーコート法にてオーバーコートし、インク受容層表面のpHが3.5になるように調整して被記録媒体(1)を得た。

20

#### 【0103】

次に、本発明における画像記録方法の評価を以下の方法で行った。

##### <インク定着性の評価>

前記インク1を、記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンドマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置「BJF-660」(商品名、キヤノン製)に搭載し、被記録媒体(1)にべた印字を行った後2時間放置した。次に、被記録媒体(1)の印字部と非印字部上にシルボン紙を載せ、さらにその上に200g/cm<sup>2</sup>の重りを載せて、印字部と非印字部上を5往復させたときの非印字部の汚れや印字部の擦れ具合を観察し、下記評価基準にて評価を行った。結果を表1に示す。

30

○：非印字部に汚れがなく、印字部の擦れもなかった。

△：非印字部にやや汚れがあり、印字部にやや擦れがあった。

×：非印字部に汚れがあり、印字部の一部が擦り取られていた。

#### 【0104】

##### <実施例2>

実施例1において、アルミナ水和物分散液Bをアルミナ水和物分散液Cに置き換え、インク受容層の表面pHを4.7となるように調整した以外は、実施例1と同様にして被記録媒体(2)を作製した。次に、インク定着性の評価において、被記録媒体(1)を被記録媒体(2)に変更して実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

40

#### 【0105】

##### <比較例1>

実施例1において、0.5Nの硫酸水溶液を1%水酸化ナトリウム水溶液に変更し、これをオーバーコートして、インク受容層の表面pHが7.5となるように調整した以外は実施例1と同様にして被記録媒体(3)を作製した。次に、インク定着性の評価において、被記録媒体(1)を被記録媒体(3)に変更した以外は実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0106】

50

## &lt;比較例2&gt;

インク定着性の評価において、インク1をインク2に置き換えた以外は実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

## 【0107】

表1：評価結果

	定着性
実施例1	○
実施例2	○
比較例1	×
比較例2	×

## 【0108】

## &lt;実施例3&gt;

アルミナ水和物分散液B100部（固形分17%）に、3%ホウ酸水溶液の17.0部（アルミナ水和物に対して3%）、カチオン性有機微粒子として「X CPP104」（商品名、三井化学（株）製、30%分散液、粒子径：35nm、ガラス転移温度：100°C）を5.67部（アルミナ水和物に対して10%）、カチオン性ポリマーとして、PAA-HCL-3L（アリルアミン系重合物、50%水溶液、日東紡績（株）製）を0.68部（アルミナ水和物に対して2%）加えたものと、ポリビニルアルコール（「PVA-235」、商品名、クラレ社製）1.7部を水15.3部に溶解したものを混合して塗工液を調製した。次に、この塗工液をポリエチレン被覆紙（塗工する面のJIS Z 8741による60度鏡面光沢度：64%）上に乾燥塗布量35g/m<sup>2</sup>となるようにダイコートし、熱風乾燥してインク受容層を形成させた。さらに、インク受容層上に0.5Nの硫酸水溶液をバーコート法にてオーバーコートし、インク受容層表面のpHが3.5になるように調整して被記録媒体（4）を得た。次に本発明による画像記録方法の効果を以下の方法で評価した。結果を表2に示す。

20

30

## 【0109】

## &lt;インク吸収性の評価&gt;

前記インク1を、記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置BJF-660（キヤノン製）に搭載し、イエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）およびブラック（BK）インクを単色でかつインク打込み量100%で、また2色混合でかつインク打込み量200%で、さらに3色混合でかつインク打込み量300%で前記被記録媒体（4）のサンプルにべた印字した。印字後、記録部を指で触り、指へのインクの付着度合を観察して下記評価基準にてインク吸収性の評価を行った。

40

- ◎：打込み量300%（3色混合）でインクが指に付着しなかった。
- ：打込み量200%（2色混合）でインクが指に付着しなかった。
- △：インク打込み量100%でインクが指に付着しなかった。
- ×：インク打込み量100%でインクが指に付着した。

## 【0110】

## &lt;インク定着性の評価&gt;

前記実施例1～2におけると同様の方法で評価した。但し被記録媒体として被記録媒体（4）を用い、印字後の放置時間は30分とした。なお、評価基準は下記の通りとした。

- ◎：非印字部に汚れがなく、印字部の擦れもなかった。
- ：非印字部にやや汚れがあり、印字部にやや擦れがあった。
- △：非印字部に汚れがあり、印字部の一部が擦り取られていた。

50

×：非印字部の汚れがひどく、印字部の全体が擦り取られていた。

**【0111】**

<実施例4>

実施例3において、カチオン性有機微粒子をX CPP105（三井化学（株）製、30%分散液、粒子径：66nm、ガラス転移温度：100°C）に変更し、これを17.0部（アルミナ水和物に対して30%）添加した以外は実施例3と同様にして被記録媒体（5）を作製した。次に、得られた被記録媒体（5）を用いて、実施例3と同様にしてインク吸収性とインク定着性の評価を行った。結果を表2に示す。

**【0112】**

<実施例5>

10

実施例3において、アルミナ水和物分散液Bをアルミナ水和物分散液Cに置き換え、インク受容層の表面pHを4.7となるように調整した以外は、実施例3と同様にして被記録媒体（6）を作製した。次に、得られた被記録媒体（6）を用いて、実施例3と同様にしてインク吸収性とインク定着性の評価を行った。結果を表2に示す。

**【0113】**

<比較例3>

実施例3において、PAA-HCL-3Lを添加しなかった以外は、実施例3と同様にして被記録媒体（7）を作製した。次に、得られた被記録媒体（7）を用いて、インク1に代えてインク2を用いた以外は、実施例3と同様にしてインク吸収性とインク定着性の評価を行った。結果を表2に示す。

20

**【0114】**

<比較例4>

実施例3において、X CPP104を添加しなかった以外は、実施例3と同様にして被記録媒体（8）を作製した。次に、得られた被記録媒体（8）を用いて、インク1に代えてインク2を用いた以外は、実施例3と同様にしてインク吸収性とインク定着性の評価を行った。結果を表2に示す。

**【0115】**

<比較例5>

30

実施例3において、0.5Nの硫酸水溶液を1%水酸化ナトリウム水溶液に変更し、これをオーバーコートして、インク受容層の表面pHが7.5となるように調整した以外は実施例3と同様にして被記録媒体（9）を作製した。次に、得られた被記録媒体（9）を用いて、実施例3と同様にしてインク吸収性とインク定着性の評価を行った。結果を表2に示す。

**【0116】**

<比較例6>

インク吸収性およびインク定着性の評価において、インク1をインク2に置き換えた以外は実施例3と同様にして評価を行った。結果を表2に示す。

**【0117】**

<比較例7>

40

実施例4において、X CPP105を22.67部（アルミナ水和物に対して40%）使用したこと以外は、実施例4と同様にして塗工液を調製したが、粘度が高く、インク受容層が上手く形成できなかった。よって、インク吸収性およびインク定着性の評価は実施しなかった。

**【0118】**

表2：評価結果

	インク吸収性	インク定着性
実施例3	◎	◎
実施例4	◎	◎
実施例5	◎	◎
比較例3	○	○
比較例4	△	△
比較例5	×	×
比較例6	△	×
比較例7	—	—

## 【0119】

## &lt;実施例6&gt;

アルミナ水和物分散液B 100部（固形分17%）に、酢酸マグネシウム四水和物（キシダ化学社製）の1.36部（アルミナ水和物に対して8%）、および3%ホウ酸水溶液の17.0部（アルミナ水和物に対して3%）加えたものと、ポリビニルアルコール（PVA-235、（株）クラレ製）1.7部を水15.3部に溶解したものを混合して塗工液を調製した。次に、この塗工液をポリエチレン被覆紙（塗工する面のJIS Z 8741による60度鏡面光沢度：64%）上に乾燥塗布量35g/m<sup>2</sup>となるようにダイコートし、これをオーブン（ヤマト科学（株）製）で100℃、15分間熱風乾燥してインク受容層を形成させた。さらにインク受容層上に0.5Nの硫酸水溶液をバーコート法にてオーバーコートし、インク受容層表面のpHが3.5になるように調整して被記録媒体（10）を得た。

20

## 【0120】

次に本発明における画像記録方法の評価を以下の方法で行った。

30

## &lt;インク定着性の評価&gt;

前記実施例1～2におけると同様の方法および評価基準で評価した。但し、被記録媒体として被記録媒体（10）を用い、印字後の放置時間は1時間とした。結果を表3に示す。

## 【0121】

## &lt;実施例7&gt;

実施例6において、アルミナ水和物分散液Bをアルミナ水和物分散液Cに置き換え、酢酸マグネシウムを硫酸マグネシウム（キシダ化学社製）に置き換え、その添加量を0.51部（アルミナ水和物に対して3%）とし、インク受容層の表面pHを4.7となるように調整した以外は、実施例6と同様にして被記録媒体（11）を作製した。次に、インク定着性の評価において、被記録媒体（10）を被記録媒体（11）に変更して実施例6と同様の評価を行った。結果を表3に示す。

40

## 【0122】

## &lt;比較例8&gt;

実施例6において、酢酸マグネシウムを添加しなかった以外は実施例6と同様にして被記録媒体（12）を作製した。次に、インク定着性の評価において、被記録媒体（10）を被記録媒体（12）に変更し、インク1に代えてインク2を用いた以外は、実施例6と同様の評価を行った。結果を表3に示す。

## 【0123】

50

## &lt;比較例9&gt;

実施例6において、0.5Nの硫酸水溶液を1%水酸化ナトリウム水溶液に変更し、これをオーバーコートして、インク受容層の表面pHが7.5となるように調整した以外は実施例6と同様にして被記録媒体(13)を作製した。次に、インク定着性の評価において、被記録媒体(10)を被記録媒体(13)に変更した以外は実施例6と同様の評価を行った。結果を表3に示す。

## 【0124】

## &lt;比較例10&gt;

インク定着性の評価において、インク1をインク2に置き換えた以外は実施例6と同様にして評価を行った。結果を表3に示す。

10

## 【0125】

表3：評価結果

	定着性
実施例6	○
実施例7	○
比較例8	△
比較例9	×
比較例10	×

## 【0126】

## (高分子分散剤Bの作製)

1種類の疎水性ブロックと1種類の親水性ブロックとからなるA-B型ジブロック共重合体の合成：

三方活栓を取り付けたガラス容器内を窒素置換した後、窒素ガス雰囲気下、250℃で加熱し吸着水を除去した。系を室温に戻した後、イソブチルビニルエーテル1.2ミリモル、酢酸エチル1.6ミリモル、1-イソブチルビニルエーテル0.1ミリモル、およびトルエン1.1cm<sup>3</sup>を加え、系内温度が0℃に達したところでエチルアルミニウムセスキクロライド0.2ミリモルを加え重合を開始し、A-B型ジブロック共重合体のAブロックを合成した。

30

## 【0127】

分子量を時分割に分子ふるいカラムクロマトグラフィー(GPC)を用いてモニタリングし、A成分の重合が完了した後、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルの水酸基をトリメチルクロロシランでシリル化したビニルモノマー1.2ミリモルを添加することでBブロックの合成を行った。重合反応の停止は、系内に0.3%のアンモニア/メタノール溶液を加えて行なった。

40

## 【0128】

トリメチルクロロシランでシリル化した水酸基の加水分解は水を添加することで行った。反応を終えた混合溶液中にジクロロメタンを加え希釈し、0.6Nの塩酸溶液で3回、次いで蒸留水で3回洗浄し、エバポレーターで濃縮・乾固したものを真空乾燥させてA-B型ジブロック共重合体(高分子分散剤B)を得た。化合物の同定は、NMRおよびGPCを用いて行った( $M_n = 3.7 \times 10^4$ 、 $M_n/M_w = 1.3$ )。得られた高分子分散剤のpH刺激応答性を確認したところ、pHを6.5以下に下げると刺激応答性を発現することがわかった。

## 【0129】

## &lt;実施例8、9&gt;

実施例1、2における高分子分散剤Aに代えて上記高分子分散剤Bを使用し、他は実施

50

例1、2と同様に画像形成を行ない、実施例1、2と同様な結果を得た。

**【0130】**

(高分子分散剤Cの作製)

1種類の疎水性ブロックと2種類の親水性ブロックからなるA-B-C型トリブロック共重合体の合成：

三方活栓を取り付けたガラス容器内を窒素置換した後、窒素ガス雰囲気下250℃で加熱し吸着水を除去した。系を室温に戻した後、n-オクタデシルビニルエーテル12ミリモル、酢酸エチル16ミリモル、1-イソブトキシエチルアセテート0.1ミリモル、およびトルエン $1\text{ cm}^3$ を加え、系内温度が0℃に達したところでエチルアルミニウムセスキクロライド0.2ミリモルを加え重合を開始し、A-B-C型トリブロック共重合体のAブロックを合成した。

10

**【0131】**

分子量を時分割に分子ふるいカラムクロマトグラフィー(GPC)を用いてモニタリングし、Aブロックの重合が完了した後、2-(2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)エトキシ)エトキシビニルエーテル(Bブロック)24ミリモルを添加し重合を続行した。同様にGPCで分子量をモニタリングし、Bブロックの重合が完了した後、6-(2-ビニロキシエトキシ)ヘキサノイックアシッド(Cブロック)のカルボキシル基をエチル基でエステル化したビニルモノマー12ミリモルを添加することでCブロックの合成を行った。重合反応の停止は、系内に0.3%のアンモニア/メタノール溶液を加えて行なった。

20

**【0132】**

エステル化されたカルボキシル基は水酸化ナトリウム/メタノール溶液で加水分解させてカルボキシル基に変化させた。反応を終えた混合溶液中にジクロロメタンを加え希釈し、0.6Nの塩酸溶液で3回、次いで蒸留水で3回洗浄し、エバポレーターで濃縮・乾固したものを真空乾燥させて、A-B-C型トリブロック共重合体(高分子分散剤C)を得た。化合物の同定は、NMRおよびGPCを用いて行った( $M_n = 3.7 \times 10^4$ 、 $M_n/M_w = 1.2$ )。得られた高分子分散剤のpH刺激応答性を確認したところ、pHを6.5以下に下げると刺激応答性を発現することがわかった。

**【0133】**

<実施例10～12>

30

実施例3～5における高分子分散剤Aに代えて上記高分子分散剤Cを使用し、他は実施例3～5と同様に画像形成を行ない、実施例3～5と同様な結果を得た。

**【0134】**

(高分子分散剤Dの作製)

1種類の疎水性ブロックと1種類の親水性ブロックからなるA-B型ジブロック共重合体の合成：

三方活栓を取り付けたガラス容器内を窒素置換した後、窒素ガス雰囲気下250℃で加熱し吸着水を除去した。系を室温に戻した後、n-オクタデシルビニルエーテル12ミリモル、酢酸エチル16ミリモル、1-イソブトキシエチルアセテート0.1ミリモル、およびトルエン $1\text{ cm}^3$ を加え、系内温度が0℃に達したところでエチルアルミニウムセスキクロライド0.2ミリモルを加え重合を開始し、A-B型ジブロック共重合体のAブロックを合成した。

40

**【0135】**

分子量を時分割に分子ふるいカラムクロマトグラフィー(GPC)を用いてモニタリングし、Aブロックの重合が完了した後、ヘプタエチレングリコールビニルエーテル(Bブロック)の水酸基をトリメチルクロロシランでシリル化したビニルモノマー48ミリモルを添加することでBブロックの合成を行った。重合反応の停止は、系内に0.3%のアンモニア/メタノール溶液を加えて行なった。

**【0136】**

トリメチルクロロシランでシリル化した水酸基の加水分解は水を添加することで行った

50

。反応を終えた混合溶液中にジクロロメタンを加え希釈し、0.6Nの塩酸溶液で3回、次いで蒸留水で3回洗浄し、エバポレーターで濃縮・乾固したものを真空乾燥させて、A-B型ジブロック共重合体（高分子分散剤D）を得た。化合物の同定は、NMRおよびGPCを用いて行った ( $M_n = 3.5 \times 10^4$ 、 $M_n/M_w = 1.3$ )。得られた高分子分散剤のpH刺激応答性を確認したところ、pHを6.5以下に下げるとき刺激応答性を発現することがわかった。

#### 【0137】

<実施例13、14>

実施例6、7における高分子分散剤Aに代えて上記高分子分散剤Dを使用し、他は実施例6、7と同様に画像形成を行ない、実施例6、7と同様な結果を得た。

10

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0138】

支持体上に少なくとも1層のインク受容層を設けた被記録媒体にインクを付着させて画像を形成する画像記録方法において、該インクが、少なくとも1個の疎水性ブロックと少なくとも1個の親水性ブロックとを少なくとも含むブロック共重合体からなる高分子分散剤、水不溶性色材、水溶性有機溶剤および水から構成されるインクであり、かつ該インク受容層が、無機微粒子および水溶性樹脂および／または水分散性樹脂を含み（さらに他の成分を含む場合もある）、さらに該インク受容層の表面pHが3.0～6.5の範囲に制御されている被記録媒体を用いることで、インク吸収性およびインク定着性に優れた画像記録方法を提供することができた。

20